

PCT

国際特許局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H01L 21/304, 21/308, C11D 17/08, 1/12, 3/04	A1	(11) 国際公開番号 WO97/18582
		(43) 国際公開日 1997年5月22日(22.05.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03313		(74) 代理人 弁理士 田村 嶽(TAMURA, Iwao) 〒560 大阪府豊中市寺内1丁目4番5-103号 田村特許事務所 Osaka, (JP)
(22) 国際出願日 1996年11月11日(11.11.96)		(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) 優先権データ 特願平7/322291 1995年11月15日(15.11.95) JP 特願平7/322292 1995年11月15日(15.11.95) JP		(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)
(72) 発明者 : および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 毛塚健彦(KEZUKA, Takehiko)(JP/JP) 陶山 誠(SUYAMA, Makoto)(JP/JP) 上谷文宏(KAMIYA, Fumihiro)(JP/JP) 板野充司(ITANO, Mitsushi)(JP/JP) 〒566 大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)		(73) 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: WAFER-CLEANING SOLUTION AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 ウエハ処理液及びその製造方法

(57) Abstract

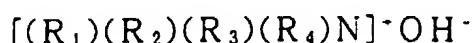
A wafer-cleaning solution comprising 20 to 60 wt.% of hydrogen fluoride containing 0.1 to 1000 ppm of at least one compound selected from among $C_n H_{2n+1} ph(SO_3 M)Oph(SO_3 M)$, $C_n H_{2n+1} phO(CH_2 CH_2 O)_m SO_3 M$ and $C_n H_{2n+1} O(CH_2 CH_2 O)_m SO_3 M$ (wherein ph is phenylene; n is 5 to 20; m is 0 to 20; and M is hydrogen or a salt group) dissolved therein, and the balance of water (with the total amount being 100 wt.%); and a process for producing a wafer-cleaning solution by adding water, $H_2 O_2$, HNO_3 , $CH_3 COOH$, $NH_4 F$, HCl , $H_3 PO_4$, at least one ammonium hydroxide of the general formula: $[(R_1) (R_2) (R_3) (R_4) N]^+ OH^-$ (R_1 , R_2 , R_3 and R_4 being each independently optionally hydroxylated $C_1 -C_6$ alkyl), 0.01 to 1000 ppm of at least one surfactant selected from among $C_n H_{2n+1} ph(SO_3 M)Oph(SO_3 M)$, $C_n H_{2n+1} phO(CH_2 CH_2 O)_m SO_3 M$ and $C_n H_{2n+1} O(CH_2 CH_2 O)_m SO_3 M$ (wherein ph, n, m and M are each as described above) which is dissolved in the above compounds, and the balance of water (with the total amount being 100 wt.%).

BEST AVAILABLE COPY

(57) 要約

20~60 wt %のフッ化水素(HF)に、 $C_nH_{2n+1}p\text{h}(SO_3M)O\text{p}\text{h}(SO_3M)$ (pはフェニレン基、nは5~20、Mは水素または塩を示す)、 $C_nH_{2n+1}p\text{h}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (pはフェニレン基、nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)及び、 $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)の少なくとも1つが0.1~1000 ppm溶解し残部が水(合計100 wt %)からなるウエハ処理液、及びこの処理液に水、 H_2O_2 、 HNO_3 、 CH_3COOH 、 NH_4F 等を加えて低濃度のウエハ処理液を製造する方法。

またHF、 H_2O_2 、 HNO_3 、 CH_3COOH 、 NH_4F 、 $HC1$ 、 H_3PO_4 及び式



(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ水酸基を有しても良い炭素数1~6のアルキル基を示す)で表されるアンモニウムヒドロキシドの少なくとも1種に、

$C_nH_{2n+1}p\text{h}(SO_3M)O\text{p}\text{h}(SO_3M)$ (pはフェニレン基、nは5~20、Mは水素または塩を示す)、 $C_nH_{2n+1}p\text{h}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (pはフェニレン基、nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)及び、 $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)で表される界面活性剤の少なくとも1つが0.01~1000 ppm溶解し残部が水(合計100 wt %)からなるウエハ処理液。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SDE	スー丹
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SEE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルク	SGI	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SIK	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SNK	スロヴァキア共和国
BEE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SZ	セネガル
BFF	ブルギナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	マダガスカル	SWZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャード
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	VI	ギニア共和国	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリー	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴー	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	イス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UGS	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	USS	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VNU	ヴィエトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ デンマーク	LK	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
			スリランカ	RO	ルーマニア		

明細書

ウエハ処理液及びその製造方法

(技術分野)

本発明はシリコンウエハの処理液、及びウエハ処理液を得る方法、更に詳しくはシリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止するシリコンウエハの処理液及びその製造方法に関する。

(背景技術)

シリコン単結晶からなる半導体基板(ウエハ)上にLSIを形成する半導体集積回路装置の製造工程では、基板表面の酸化膜(SiO_2)をパターニングしたり、熱処理工程で基板表面に形成される自然酸化膜を除去したりする際に、フッ酸(HF)水溶液を用いたウエットエッチング処理が行われる。また SiO_2 表面のエッチング処理にはフッ酸(HF)水溶液やバッファードフッ酸水溶液(HF-NH₄F-H₂O)で処理が行われる。また Si_3N_4 のエッチング処理にはリン酸(H₃PO₄)水溶液で処理が行われる。またSi表面のエッチング処理にはフッ酸(HF)-硝酸(HNO₃)水溶液あるいは、フッ酸(HF)-硝酸(HNO₃)-酢酸(CH₃COOH)水溶液で処理が行われる。また配線形成工程などで基板の表面に付着した金属を除去する際には、フッ酸(HF)水溶液、フッ酸(HF)-過酸化水素(H₂O₂)水溶液、あるいは塩酸(HCl)-過酸化水素(H₂O₂)水溶液を用いたウエット洗浄処理が行われる。これらのウエット洗浄処理においては、上記酸化膜や金属等を除去した後の活性な基板の表面に異物が付着するのを防止するため、エッチング液又は洗浄液を循環濾過させるなど、エッチング液又は洗浄液の清浄度を保つ工夫が必要となる。

ところが集積回路の微細化に伴い、上記エッチング液又は洗浄液にはさらに高い清浄度が求められているにもかかわらず、ウエハプロセスの増加やウエハの大口径化により、処理槽に持ち込まれる異物はむしろ増加する傾向にある。

- 2 -

そのため、これまでに上記の処理液などに界面活性剤を添加する技術が開発されているが、いずれの方法においても、高濃度のHF、或いはH₂O₂、HNO₃、CH₃COOH、NH₄F、HCl、H₃PO₄及び一般式[(R₁)(R₂)(R₃)(R₄)N]⁺OH⁻(R₁、R₂、R₃、R₄はそれぞれ水酸基を有しても良い炭素数1～6のアルキル基を示す)で表されるアンモニウムヒドロキシドに界面活性剤を溶解度まで溶解させても、希釈または他薬品と混合した場合、界面活性剤が薄まってしまい粒子付着を低減する効果が得られなくなるといった問題がある。また、界面活性剤を希釈または他薬品との混合時に添加した場合でも、手間がかかるだけでなく、充分な粒子付着低減効果を得るためにには、界面活性剤を多量に添加する必要があり、泡立ちが激しくなってしまうといった問題が生じていた。

本発明者らはこのような観点から、低濃度のフッ酸等にアニオン系界面活性剤もしくは非イオン系界面活性剤を添加した処理液により処理してシリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止する方法(特開平6-41770号)を提案したが、保管及び運搬効率に劣るという問題があった。また、このような特開平6-41770号に記載の界面活性剤が高濃度のフッ酸に高濃度に溶解するか否か不明であった。

本発明の目的はウエハ表面を洗浄処理又はエッチング処理するにおいて、特定の界面活性剤を高濃度のHF、或いはH₂O₂、HNO₃、CH₃COOH、NH₄F、HCl、H₃PO₄及び一般式[(R₁)(R₂)(R₃)(R₄)N]⁺OH⁻(R₁、R₂、R₃、R₄はそれぞれ水酸基を有しても良い炭素数1～6のアルキル基を示す)で表されるアンモニウムヒドロキシドに含有させても、泡立ちが問題とならず溶解性に優れ、保管及び運搬効率が高く、且つ使用時に希釈して低濃度にした場合にもウエハ表面の微粒子による汚染を防止する作用に優れたウエハの処理液を提供することにある。

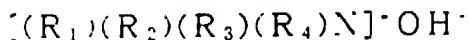
また本発明の目的はウエハ表面を洗浄処理又はエッチング処理するにおいて、シリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止する作用に優れたウエハの処理液を提供することにある。

(発明の開示)

- 3 -

本発明は20~60wt%のフッ化水素(HF)に、 $C_nH_{2n+1}p\text{h}(SO_3M)$
 $Oph(SO_3M)$ (phはフェニレン基、nは5~20、Mは水素または塩を示す)、 $C_nH_{2n+1}p\text{h}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (phはフェニレン基、nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)及び、 $C_nH_{2n+1}O(CH_2C H_2O)_mSO_3M$ (nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)の少なくとも1つが0.1~1000ppm溶解し残部が水(合計100wt%)からなるウエハ処理液、及びこの処理液に水、 H_2O_2 、 HNO_3 、 CH_3COOH 、 NH_4F 等を加えて低濃度のウエハ処理液を製造する方法に係る。

また本発明はHF、 H_2O_2 、 HNO_3 、 CH_3COOH 、 NH_4F 、 HCl 、 H_3PO_4 及び式



(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ水酸基を有しても良い炭素数1~6のアルキル基を示す)で表されるアンモニウムヒドロキシドの少なくとも1種に、 $C_nH_{2n+1}p\text{h}(SO_3M)Oph(SO_3M)$ (phはフェニレン基、nは5~20、Mは水素または塩を示す)、 $C_nH_{2n+1}p\text{h}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (phはフェニレン基、nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)及び、 $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)で表される界面活性剤の少なくとも1つが0.01~1000ppm溶解し残部が水(合計100wt%)からなるウエハ処理液に係る。

本発明においては、上記特定の界面活性剤を添加した、フッ化水素水溶液(HF-H₂O)、フッ酸過酸化水素水溶液(HF-H₂O₂-H₂O)、フッ硝酸水溶液(HF-HNO₃-H₂O)、フッ硝酸酢酸水溶液(HF-HNO₃-CH₃COOH-H₂O)、バッファードフッ酸水溶液(HF-NH₄F-H₂O)、塩酸過酸化水素水溶液(HCl-H₂O₂-H₂O)、リン酸水溶液(H₃PO₄-H₂O)、アンモニウムヒドロキシド過酸化水素水溶液([(R₁)(R₂)(R₃)(R₄)N]⁺OH⁻-H₂O₂-H₂O)等の洗浄及びエッチング処理液を得ることができる。

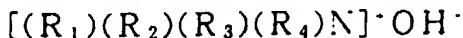
本発明においては、特定の界面活性剤を含有させた高濃度のフッ化水素水溶液(HF-H₂O)系のウエハ処理液を得ることができ、このウエハ処理液に水、

H_2O_2 、 HNO_3 、 CH_3COOH 、 NH_4F 等を加えて上記各種のウエハ処理液を調製した場合にも同等の効果を得ることが可能である。

本発明において上記界面活性剤を含有させたフッ酸水溶液からなるウエハ処理液においては、フッ酸濃度は20～60wt%が好ましく、界面活性剤濃度は0.1～1000ppmの範囲が好ましい。

これらのウエハ処理液に水、 H_2O_2 、 HNO_3 、 CH_3COOH 、 NH_4F 等を加えて各種のウエハ処理液を調製する場合、フッ酸水溶液($HF-H_2O$)においてはフッ酸濃度は0.1～5wt%が好ましい。フッ酸過酸化水素水溶液($HF-H_2O_2-H_2O$)においてはフッ酸濃度は0.1～10wt%、 H_2O_2 濃度は0.01～30wt%が好ましい。フッ硝酸水溶液($HF-HNO_3-H_2O$)においてはフッ酸濃度は0.1～50wt%、 HNO_3 濃度は0.1～70wt%が好ましい。フッ硝酸酢酸水溶液($HF-HNO_3-CH_3COOH-H_2O$)においてはフッ酸濃度は0.1～50wt%、 HNO_3 濃度は0.1～70wt%、 CH_3COOH 濃度は0.1～50wt%が好ましい。バッファードフッ酸水溶液($HF-NH_4F-H_2O$)においてはフッ酸濃度は0.1～10wt%、 NH_4F 濃度は1～40wt%が好ましい。塩酸過酸化水素水溶液($HCl-H_2O_2-H_2O$)においては塩酸濃度は0.1～36wt%、 H_2O_2 濃度は0.1～30wt%が好ましい。リン酸水溶液($H_3PO_4-H_2O$)においてはリン酸濃度は1～90wt%が好ましい。第4級アンモニウム塩過酸化水素水溶液($[(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)N]^+OH^-H_2O_2-H_2O$)においてはアンモニウムヒドロキシド濃度は0.01～10wt%、 H_2O_2 濃度は0.01～30wt%が好ましい。

本発明で用いられるアンモニウムヒドロキシドは式



(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ水酸基を有しても良い炭素数1～6のアルキル基を示す)で表される。アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等を挙げることができる。具体的な化合物としては例えば $[HOCH_2CH_2N(CH_3)_3]^+OH^-$ (コリン)、 $[(CH_3)_4N]^+OH^-$ 、 $[(C_2H_5)_4N]^+OH^-$ 等を挙げることができる。

- 5 -

本発明で用いられる界面活性剤としては式 $C_nH_{2n+1}p\text{h}(SO_3M)O_p\text{h}(SO_3M)$ ($p\text{h}$ はフェニレン基、 n は5~20、 M は水素または塩を示す)、 $C_nH_{2n+1}p\text{h}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ ($p\text{h}$ はフェニレン基、 n は5~20、 m は0~20、 M は水素または塩を示す) 及び、 $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (n は5~20、 m は0~20、 M は水素または塩を示す) で表される界面活性剤が好ましい。ここで塩としてはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、第一、第二もしくは第三アミン塩等を挙げることができる。アミンとしては CH_3NH_2 、 $(CH_3)_2NH$ 、 $(CH_3)_3N$ 等を挙げることができる。

具体例としては $C_{12}H_{25}p\text{h}(SO_3H)O_p\text{h}(SO_3H)$ 、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3H$ 、 $C_9H_{19}p\text{h}O(CH_2CH_2O)_4SO_3H$ 、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4SO_3Na$ 、 $C_9H_{19}p\text{h}O(CH_2CH_2O)_6SO_3H$ 及びこれらの金属塩、アンモニウム塩、第一、第二もしくは第三アミン塩等を挙げることができる。界面活性剤濃度はいずれも0.01~1000 ppm、特に0.01~100 ppmの範囲が好ましい。

(発明を実施するための最良の形態)

以下に実施例及び比較例を挙げて説明する。

実施例1~6及び比較例1~5

自然酸化膜のついた4インチシリコンウェハを0.5%HF水溶液に標準粒子として粒径約0.6 μmのポリスチレンラテックスを微粒子数が 10^5 個/mlになるように添加し、さらに表1に示す各種の界面活性剤を添加して調合した処理液の中に10分間浸漬した。その後超純水でリーンスし乾燥した後、レーザー表面検査装置（日立電子エンジニアリング製LS-5000）を使ってシリコンウェハ表面に付着した微粒子数を測定した。結果を表1に示す。表1の付着粒子数は各2枚づつのシリコンウェハを処理し、2枚の平均値を記載した。

【表1】

界面活性剤	0.5%HF		50%HF	
	濃度 (ppm)	付着粒子数 (個/wafer)	消泡性	濃度 (ppm)
				溶解性
1 : C ₁₂ H ₂₅ ph(SO ₃ H)Oph(SO ₃ H)	0.1	120	○	10 ○
実 2 : 同上	1	180	○	100 ○
施 3 : 同上	2	180	○	200 ○
例 4 : C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ SO ₃ Na	1	210	○	100 ○
5 : C ₉ H ₁₉ phO(CH ₂ CH ₂ O) ₄ SO ₃ Na	1	110	○	100 ○
6 : C ₉ H ₁₉ phO(CH ₂ CH ₂ O) ₆ SO ₃ NH ₄	1	230	○	100 ○
1 無添加	0	6000	-	0 -
比 2 : C ₁₂ H ₂₅ phSO ₃ Na	1	1300	○	100 ○
較 3 : 同上	200	72	×	20000 ×
例 4 : C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	1	4000	○	100 ○
5 : C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	1	6000	○	100 ○

実施例7～11及び比較例6～9

自然酸化膜のついた4インチシリコンウェハを希フッ酸過酸化水素水溶液〔HF(0.5%) - H₂O₂(10%) - H₂O〕に標準粒子として粒径約0.6μmのポリスチレンラテックスを微粒子数が10⁵個/mlになるように添加し、さらに表2に示す各種の界面活性剤を添加して調合した処理液の中に10分間浸漬した。その後超純水でリノスし乾燥した後、レーザー表面検査装置(LS-5000)を使ってシリコンウェハ表面に付着した微粒子数を測定した。結果を表2に示す。表2の付着粒子数は各2枚づつのシリコンウェハを処理し、2枚の平均値を記載した。

【表2】

界面活性剤	HF(0.5%)-H ₂ O ₂ (10%)-H ₂ O		50%HF		
	濃度 (ppm)	付着粒子数 (個/wafer)	消泡性	濃度 (ppm)	溶解性
実施例					
7 : C ₁₂ H ₂₅ ph(SO ₃ H)Oph(SO ₃ H)	0.5	840	○	50	○
8 : 同上	1	660	○	100	○
9 : C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ SO ₃ Na	1	830	○	100	○
10 : C ₉ H ₁₉ phO(CH ₂ CH ₂ O) ₄ SO ₃ Na	1	950	○	100	○
11 : C ₉ H ₁₉ phO(CH ₂ CH ₂ O) ₆ SO ₃ NH ₄	1	800	○	100	○
比較例					
6 : 無添加	0	2400	-	0	-
7 : C ₁₂ H ₂₅ phSO ₃ Na	1	1900	○	100	○
8 : C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	1	4500	○	100	○
9 : C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	1	>10000	○	100	○

実施例12～13及び比較例10～13

自然酸化膜のついた4インチシリコンウエハをフッ硝酸水溶液 [HF (1%) - HNO₃ (5%) - H₂O] に標準粒子として粒径約 0.6 μm のポリスチレンラテックスを微粒子数が 10⁵ 個/ml になるように添加し、さらに表3に示す各種の界面活性剤を添加して調合した処理液の中に 10 分間浸漬した。その後超純水でリーンスし乾燥した後、レーザー表面検査装置 (LS-5000) を使ってシリコンウエハ表面に付着した微粒子数を測定した。結果を表3に示す。表3の付着粒子数は各2枚づつのシリコンウエハを処理し、2枚の平均値を記載した。

【表3】

界面活性剤	HF(1%) - HNO ₃ (5%) - H ₂ O			50%HF	
	濃度 (ppm)	付着粒子数 (個/wafer)	消泡性	濃度 (ppm)	溶解性
実施例					
12 : C ₁₃ H ₂₅ ph(SO ₃ H)Oph(SO ₃ H)	1	2800	○	100	○
13 : C ₉ H ₁₉ phO(CH ₂ CH ₂ O) ₄ SO ₃ Na	1	1900	○	100	○
比較例					
10 : 無添加	0	7800	-	0	-
11 : C ₁₂ H ₂₅ phSO ₃ Na	1	8900	○	100	○
12 : C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	1	6600	○	100	○
13 : C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	1	6400	○	100	○

実施例14～17及び比較例14～17

自然酸化膜のついた4インチシリコンウェハをバッファードフッ酸水溶液 [H F (6%) - NH₄F (30%) - H₂O] に標準粒子として粒径約0.6 μmのポリスチレンラテックスを微粒子数が10⁵個/mlになるように添加し、さらに表4に示す各種の界面活性剤を添加して調合した処理液の中に10分間浸漬した。その後超純水でリノスし乾燥した後、レーザー表面検査装置 (LS-5000) を使ってシリコンウェハ表面に付着した微粒子数を測定した。結果を表4に示す。表4の付着粒子数は各2枚づつのシリコンウェハを処理し、2枚の平均値を記載した。

- 9 -

【表4】

界面活性剤	HF(6%) - NH ₄ F(30%) - H ₂ O		50% HF		
	濃度 (ppm)	付着粒子数 (個/wafer)	消泡性	濃度 (ppm)	溶解性
実施例					
14 C ₁₂ H ₂₅ ph(SO ₃ H)Oph(SO ₃ H)	1	1300	○	8.3	○
15 同上	10	1100	○	83	○
16 C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ SO ₃ NH ₄	20	1000	○	167	○
17 C ₉ H ₁₉ phO(CH ₂ CH ₂ O) ₄ SO ₃ Na	10	600	○	83	○
比較例					
14 無添加	0	4000	-	0	-
15 C ₁₂ H ₂₅ phSO ₃ Na	1	3900	○	8.3	○
16 C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	1	4200	○	8.3	○
17 C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	1	5800	○	8.3	○

実施例18及び比較例18～21

自然酸化膜を除去した4インチシリコンウェハを塩酸過酸化水素水溶液 [HCl (3.6%) : H₂O₂ (3.0%) : H₂O = 1 : 1 : 6 (容量比)] に標準粒子として粒径約0.6 μmのポリスチレンラテックスを微粒子数が10⁵個/mlになるように添加し、さらに表4に示す各種の界面活性剤を添加して調合した処理液を80°Cに加熱し、10分間浸漬した。その後超純水でリノス→0.5%HFによる自然酸化膜の除去→超純水リノス→乾燥した後、レーザー表面検査装置 (LS-5000) を使ってシリコンウェハ表面に付着した微粒子数を測定した。結果を表5に示す。表5の付着粒子数は各2枚づつのシリコンウェハを処理し、2枚の平均値を記載した。

- 10 -

【表5】

界面活性剤	HCl(36%):H ₂ O ₂ (30%):H ₂ O =1:1:6(容量比)		
	濃度 (ppm)	付着粒子数 (個/wafer)	消泡性
実施例			
18 C ₁₂ H ₂₅ ph(SO ₃ H)Oph(SO ₃ H)	1	710	○
比較例			
18 無添加	0	4100	-
19 C ₁₂ H ₂₅ phSO ₃ Na	1	8900	○
20 C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	1	>10000	○
21 C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	1	>10000	○

実施例19及び比較例22~25

膜厚100nmのSi₃N₄膜の付いた5インチシリコンウエハを85wt%のH₃PO₄に標準粒子として粒径約0.6μmのポリスチレンラテックスを微粒子数が10⁵個/mlになるように添加し、さらに表6に示す各種の界面活性剤を添加して調合した処理液を150°Cに加熱し、10分間浸漬した。その後超純水でリンスし乾燥した後、レーザー表面検査装置(LS-5000)を使ってシリコンウエハ表面に付着した微粒子数を測定した。結果を表6に示す。表6の付着粒子数は各2枚づつのシリコンウエハを処理し、2枚の平均値を記載した。

-11-

【表6】

界面活性剤	85% H ₃ PO ₄ (150°C)		
	濃度 (ppm)	付着粒子数 (個/wafer)	消泡性
実施例			
19 : C ₁₂ H ₂₅ ph(SO ₃ H)Oph(SO ₃ H)	1	3200	○
比較例			
22 : 無添加	0	8000	-
23 : C ₁₂ H ₂₅ phSO ₃ Na	1	>10000	○
24 : C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	1	>10000	○
25 : C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	1	>10000	○

実施例20～25及び比較例26～29

自然酸化膜を除去した4インチシリコンウェハ及び熱酸化膜付4インチウェハをコリン過酸化水素水溶液 $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{OH}^-$ (0.1%) - H_2O_2 (2%) - H_2O] (60～70°C) に標準粒子として粒径約0.6 μmのポリスチレンラテックスを微粒子数が 10^5 個/mlになるように添加し、さらに表7に示す各種の界面活性剤を添加して調合した処理液の中に10分間浸漬した。その後、超純水でリノスし乾燥した後、レーザー表面検査装置 (LS-5000) を使ってウェハ表面に付着した微粒子数を測定した。結果を表7に示す。表7の付着粒子数は各3枚づつのウェハを処理し、3枚の平均値を記載した。

-12-

【表7】

	界面活性剤	濃度 (ppm)	ウエハ表面	付着粒子数 (個/wafer)	消泡性
実施例	20 $C_{12}H_{25}ph(SO_3H)Oph(SO_3H)$	1	シリコン	100	○
	21 $C_{12}H_{25}ph(SO_3H)Oph(SO_3H)$	5	シリコン	35	○
	22 $C_{12}H_{25}ph(SO_3H)Oph(SO_3H)$	10	シリコン	7	○
	23 $C_{12}H_{25}ph(SO_3H)Oph(SO_3H)$	1	熱酸化膜	0	○
	24 $C_{12}H_{25}ph(SO_3H)Oph(SO_3H)$	5	熱酸化膜	0	○
	25 $C_{12}H_{25}ph(SO_3H)Oph(SO_3H)$	10	熱酸化膜	0	○
比較例	26 無添加	0	シリコン	210	-
	27 無添加	0	熱酸化膜	19	-
	28 $C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2OH)_2$	300	シリコン	6900	×
	29 $C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2OH)_2$	300	熱酸化膜	2000	×

(産業上の利用可能性)

本発明のウエハ処理液は半導体素子の微細化、高集積化に対応して、洗浄もしくはエッティングを湿式で行う場合極めて有効なものである。本発明の処理液は特定の界面活性剤を高濃度のフッ酸に含有させても、泡立ちが問題とならず溶解性に優れ、保管及び運搬効率が高く、且つ使用時に希釈して低濃度にした場合にもウエハ表面の微粒子による汚染を防止する作用に優れている。また、ウエハ表面に付着する微粒子数が、本発明の処理液を使用することで減少することになるので歩留まりが向上する。

請求の範囲

1. 20~60wt%のフッ化水素(HF)に、 $C_nH_{2n+1}ph(SO_3M)Oph(SO_3M)$ (phはフェニレン基、nは5~20、Mは水素または塩を示す)、 $C_nH_{2n+1}phO(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (phはフェニレン基、nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)及び、 $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)の少なくとも1つが0.1~1000ppm溶解し残部が水(合計100wt%)からなるウエハ処理液。

2. 請求の範囲第1項の処理液を水で希釈して、0.1~5wt%のフッ化水素(HF)に、 $C_nH_{2n+1}ph(SO_3M)Oph(SO_3M)$ (phはフェニレン基、nは5~20、Mは水素または塩を示す)、 $C_nH_{2n+1}phO(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (phはフェニレン基、nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)及び、 $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)の少なくとも1つが0.01~100ppm溶解し残部が水(合計100wt%)からなるウエハ処理液を製造する方法。

3. 請求の範囲第1項の処理液に水、 H_2O_2 を加えて、0.1~10wt%のフッ化水素(HF)、0.01~30wt%の H_2O_2 に、 $C_nH_{2n+1}ph(SO_3M)Oph(SO_3M)$ (phはフェニレン基、nは5~20、Mは水素または塩を示す)、 $C_nH_{2n+1}phO(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (phはフェニレン基、nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)及び、 $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)の少なくとも1つが0.01~100ppm溶解し残部が水(合計100wt%)からなるウエハ処理液を製造する方法。

4. 請求の範囲第1項の処理液に水、 HNO_3 を加えて、0.1~50wt%のフッ化水素(HF)、0.1~70wt%の HNO_3 に、 $C_nH_{2n+1}ph(SO_3M)Oph(SO_3M)$ (phはフェニレン基、nは5~20、Mは水素または

塩を示す)、 $C_nH_{2n-1}p\text{h}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ ($p\text{h}$ はフェニレン基、 n は5~20、 m は0~20、 M は水素または塩を示す)及び、 $C_nH_{2n-1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (n は5~20、 m は0~20、 M は水素または塩を示す)の少なくとも1つが0.01~100 ppm溶解し残部が水(合計100 wt%)からなるウエハ処理液を製造する方法。

5. 請求の範囲第4項の処理液に更に CH_3COOH を0.1~50 wt%となるように加えるウエハ処理液の製造方法。

6. 請求の範囲第1項の処理液に水、 NH_4F を加えて、0.1~10 wt%のフッ化水素(HF)、1~40 wt%の NH_4F に、 $C_nH_{2n-1}p\text{h}(SO_3M)Oph(SO_3M)$ ($p\text{h}$ はフェニレン基、 n は5~20、 M は水素または塩を示す)、 $C_nH_{2n-1}p\text{h}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ ($p\text{h}$ はフェニレン基、 n は5~20、 m は0~20、 M は水素または塩を示す)及び、 $C_nH_{2n-1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (n は5~20、 m は0~20、 M は水素または塩を示す)の少なくとも1つが0.01~100 ppm溶解し残部が水(合計100 wt%)からなるウエハ処理液を製造する方法。

7. 0.1~5 wt%のフッ化水素(HF)に、 $C_nH_{2n-1}p\text{h}(SO_3M)Oph(SO_3M)$ ($p\text{h}$ はフェニレン基、 n は5~20、 M は水素または塩を示す)、 $C_nH_{2n-1}p\text{h}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ ($p\text{h}$ はフェニレン基、 n は5~20、 m は0~20、 M は水素または塩を示す)及び、 $C_nH_{2n-1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (n は5~20、 m は0~20、 M は水素または塩を示す)で表される界面活性剤の少なくとも1つが0.01~1000 ppm溶解し残部が水(合計100 wt%)からなるウエハ処理液。

8. 0.1~10 wt%のフッ化水素(HF)、0.01~30 wt%の H_2O_2 に、 $C_nH_{2n-1}p\text{h}(SO_3M)Oph(SO_3M)$ ($p\text{h}$ はフェニレン基、 n は5~20、 M は水素または塩を示す)、 $C_nH_{2n-1}p\text{h}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ ($p\text{h}$ はフェニレン基、 n は5~20、 m は0~20、 M は水素または塩を示す)及び、 $C_nH_{2n-1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (n は5~20、 m は0~20、 M は水素または塩を示す)で表される界面活性剤の少なくとも1つが

0.01~1000 ppm溶解し残部が水（合計100wt%）からなるウエハ
処理液。

9. 0.1~50wt%のフッ化水素(HF)、0.1~70wt%の
HNO₃に、C_nH_{2n+1}ph(SO₃M)OpH(SO₃M) (phはフェニレン基、n
は5~20、Mは水素または塩を示す)、C_nH_{2n+1}phO(CH₂CH₂O)_mSO
₃M(phはフェニレン基、nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示
す)及び、C_nH_{2n+1}O(CH₂CH₂O)_mSO₃M (nは5~20、mは0~20、
Mは水素または塩を示す)で表される界面活性剤の少なくとも1つが0.01~
1000 ppm溶解し残部が水（合計100wt%）からなるウエハ処理液。

10. 更にCH₃COOHを0.1~50wt%含む請求の範囲第9項
のウエハ処理液。

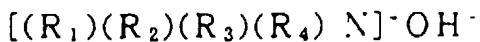
11. 0.1~10wt%のフッ化水素(HF)、1~40wt%の
NH₄Fに、C_nH_{2n+1}ph(SO₃M)OpH(SO₃M) (phはフェニレン基、n
は5~20、Mは水素または塩を示す)、C_nH_{2n+1}phO(CH₂CH₂O)_mSO
₃M (phはフェニレン基、nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を
示す)及び、C_nH_{2n+1}O(CH₂CH₂O)_mSO₃M (nは5~20、mは0~2
0、Mは水素または塩を示す)で表される界面活性剤の少なくとも1つが0.0
1~1000 ppm溶解し残部が水（合計100wt%）からなるウエハ処理液。

12. 0.1~36wt%のHCl、0.1~30wt%のH₂O₂に、
C_nH_{2n+1}ph(SO₃M)OpH(SO₃M) (phはフェニレン基、nは5~20、
Mは水素または塩を示す)、C_nH_{2n+1}phO(CH₂CH₂O)_mSO₃M (phは
フェニレン基、nは5~20、mは0~20、Mは水素または塩を示す)及び、
C_nH_{2n+1}O(CH₂CH₂O)_mSO₃M (nは5~20、mは0~20、Mは水素
または塩を示す)で表される界面活性剤の少なくとも1つが0.01~1000
ppm溶解し残部が水（合計100wt%）からなるウエハ処理液。

13. 1~90wt%のH₃PO₄に、C_nH_{2n+1}ph(SO₃M)OpH
(SO₃M) (phはフェニレン基、nは5~20、Mは水素または塩を示す)、
C_nH_{2n+1}phO(CH₂CH₂O)_mSO₃M (phはフェニレン基、nは5~20、

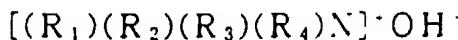
m は0～20、Mは水素または塩を示す)及び、 $C_nH_{2n-1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (nは5～20、mは0～20、Mは水素または塩を示す)で表される界面活性剤の少なくとも1つが0.01～1000ppm溶解し残部が水(合計100wt%)からなるウエハ処理液。

14. 0.01～10wt%の式



(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ水酸基を有しても良い炭素数1～6のアルキル基を示す)で表されるアンモニウムヒドロキシド、0.01～30wt%の H_2O_2 に、 $C_nH_{2n-1}pH(SO_3M)Oph(SO_3M)$ (phはフェニレン基、nは5～20、Mは水素または塩を示す)、 $C_nH_{2n-1}pH O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (phはフェニレン基、nは5～20、mは0～20、Mは水素または塩を示す)及び、 $C_nH_{2n-1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (nは5～20、mは0～20、Mは水素または塩を示す)で表される界面活性剤の少なくとも1つが0.01～1000ppm溶解し残部が水(合計100wt%)からなるウエハ処理液。

15. H_2O_2 、 HNO_3 、 CH_3COOH 、 NH_4F 、 HCl 及び式



(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ水酸基を有しても良い炭素数1～6のアルキル基を示す)で表されるアンモニウムヒドロキシドの少なくとも1種に、 $C_nH_{2n-1}pH(SO_3M)Oph(SO_3M)$ (phはフェニレン基、nは5～20、Mは水素または塩を示す)、 $C_nH_{2n-1}pH O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (phはフェニレン基、nは5～20、mは0～20、Mは水素または塩を示す)及び、 $C_nH_{2n-1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ (nは5～20、mは0～20、Mは水素または塩を示す)で表される界面活性剤の少なくとも1つが0.01～1000ppm溶解し残部が水(合計100wt%)からなるウエハ処理液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01L21/304, H01L21/308, C11D17/08, C11D1/12, C11D3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ H01L21/304, H01L21/308, C11D17/08, C11D1/12, C11D3/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1972 - 1995

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1972 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-41770, A (Daikin Industries, Ltd.), February 15, 1994 (15. 02. 94) (Family: none)	7, 9
Y	JP, 6-41770, A (Daikin Industries, Ltd.), February 15, 1994 (15. 02. 94) (Family: none)	1-4, 8, 12
Y	JP, 7-45600, A (Hitachi, Ltd.), February 14, 1995 (14. 02. 95), Column 4, line 7 to column 9, line 33 (Family: none)	1-3, 6, 7, 8, 11
Y	JP, 6-84866, A (Hitachi, Ltd.), March 25, 1994 (25. 03. 94), Column 2, line 17 to column 10, line 43 (Family: none)	1-3, 7, 8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search February 3, 1997 (03. 02. 97)	Date of mailing of the international search report February 12, 1997 (12. 02. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01L 21/304 H01L 21/308
 C11D 17/08 C11D 1/12
 C11D 3/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01L 21/304 H01L 21/308
 C11D 17/08 C11D 1/12
 C11D 3/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1972-1995年
 日本国公開実用新案公報 1972-1995年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエイ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P. 6-41770, A (クイキン工業株式会社), 15. 2月. 1994 (15. 3. 94), (ファミリーなし)	7, 9
Y	J P. 6-41770, A (ダイキン工業株式会社), 15. 2月. 1994 (15. 2. 94), (ファミリーなし)	1-4, 8, 12
Y	J P. 7-45600, A (株式会社日立製作所), 14. 2月. 1995 (14. 2. 95), 第4欄7行-第9欄33行、(ファミリーなし)	1-3, 6, 7, 8, 11

C欄の続きをにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 02. 97

国際調査報告の発送日

12.02.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

松本 邦夫

印 4M 9355

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/03313

C(続) 引用文献の カテゴリ*		関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
Y		引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 J P. 6-84866, A (株式会社日立製作所), 25. 3月. 1994 (25. 3. 94), 第2欄17行-第10欄43行、(ファミリーなし)	1-3, 7, 8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADING TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.